

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275220

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl. C08F220/26
C08F 2/50
C08F220/24
C08F290/06
C08G 18/67
C09D 4/02
C09D 5/00
C09D175/16
G02B 6/00

(21)Application number : 2001-077342

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.2001

(72)Inventor : TANIGUCHI NOBUO

(54) RESIN COMPOSITION HAVING LOW REFRACTIVE INDEX AND ITS HARDENED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To develop a resin composition capable of rapidly hardening by irradiating active energy rays such as UV rays or the likes, presenting the hardened product excellent in mechanical strengths, having a low refractive index and excellent in transparency.

SOLUTION: This resin composition having a low refractive index is prepared by using 2-trifluoromethylacrylic acid in stead of (meth)acrylic acid as a raw material to synthesize 2-trifluoromethyl acrylate and mixing the obtained 2- trifluoromethyl acrylate compound with a fluorine-containing urethane (meth) acrylate and a photoinitiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275220

(P2002-275220A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト ⁸ (参考)
C 0 8 F 220/26		C 0 8 F 220/25	2 H 0 5 0
2/50		2/50	4 J 0 1 1
220/24		220/24	4 J 0 2 7
250/06		250/06	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/67		C 0 8 G 18/67	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-77342 (P2001-77342)

(22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 谷口 信雄

東京都北区志茂3-17-2-402

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低屈折率樹脂組成物およびその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 紫外線等の活性エネルギー線を照射して速やかに硬化することが可能であり、その硬化物は機械的強度に優れ、かつ可とう性を有し、さらには屈折率が低く、透明性に優れた樹脂組成物を開発すること。

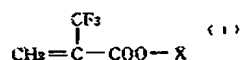
【解決手段】 (メタ) アクリル酸の替わりに2-トリフルオロメチルアクリル酸を原料に用いることによって2-トリフルオロメチルアクリレート化合物を合成し、得られた2-トリフルオロメチルアクリレート化合物とフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物および光重合開始剤を混合することにより低屈折率樹脂組成物を調製する。

1

【特許請求の範囲】

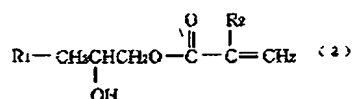
【請求項1】式(1)

【化1】



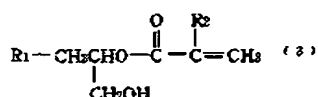
(ただし、Xは $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)-(\text{CF}_2)_a-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (ここで、 m は1~12の整数、 n は0~10の整数、 a は1~6の整数である。)である。)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)と、式(2)

【化2】



および/または式(3)

【化3】



(ただし、 R_1 は $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-$ 、 $(\text{CH}_2)_a-$ 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-$ 、 $(\text{CH}_2)_a-\text{O}-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)-(\text{CF}_2)_a-$ 、 $(\text{CH}_2)_a-\text{O}-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)-(\text{CF}_2)_a-$ 、 $(\text{CH}_2)_a-\text{O}-$ 、 $\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ (ここで、 k は1~12の整数、 l は0~10の整数、 h は0~2の整数、 i は1~4の整数である。)であり、 R_2 は H または CH_3 である。)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)にジイソシアネート化合物(C)を反応させることによって得られるフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】ジオール化合物(E)とジイソシアネート化合物(C)と請求項1に記載の式(2)および/または式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)を反応させることによって得られるフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(F)を含有することを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】光重合開始剤(G)を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】活性エネルギー線を照射して硬化することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】用途が光ファイバー用コーティング剤である請求項1ないし4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項6】請求項1ないし5のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物。

(2)

特開2002-275220

2

【発明の詳細な説明】

【0001】

【本発明の属する技術分野】本発明は、2-トリフルオロメチルアクリレート化合物とフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物を含有する低屈折率樹脂組成物、光ファイバー用コーティング剤およびその硬化物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光ファイバーは石英などの無機ガラス系とポリメチルメタクリレート等の合成樹脂系に分けられる。どちらの材料系も透明性に優れた屈折率の高い芯(コア)部分と、屈折率の低い鞘(クラッド)部分から成り立っている。クラッド材としては、従来より屈折率の低いシリコン系化合物(特開昭58-30703)が知られていたが、このクラッド材は機械的強度が不足しているという欠点を有している。これに対して近年、一般的な性質として高度な耐熱性、耐薬品性、耐候性、発水性、発油性、表面潤滑性等を有し、とりわけ低屈折率であることが注目されてフッ素化合物の光ファイバークラッド材としての利用が活発化してきた。例えば、コア材としてポリメチルメタクリレートを、クラッド材としてフッ素化アルキル基含有(メタ)アクリレートの重合体、フッ素化アルキル基含有(メタ)アクリレートと他のモノマーとの共重合体、または、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ(フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン)、ポリ(フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン)等の含フッ素重合体を用いる方法が知られている(例えば、特開昭59-84203、特開昭59-84204、特開昭59-98116、特開昭59-147011、特開昭59-204002)。また、紫外線硬化型樹脂組成物を用いた場合(例えば、特開昭62-250047、特開平3-166206、特開平5-32749)、樹脂組成物は紫外線硬化による架橋構造のため機械的強度に優れており、また生産性が向上するといった長所も有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】含フッ素重合体によりクラッド材を形成する方法においては、高温の状態で未硬化である含フッ素重合体の溶融物や溶液を被覆するため、厚みが不均一に成りやすい。またコア部分とクラッド部分との密着性が十分でなく、種々の外的要因、例えば屈曲、温度変化等によって層間剥離が生じやすいため、耐久性等に問題があった。また、含フッ素重合体の溶融物あるいは溶液を塗布する製造方法においては、クラッド部分の硬化に長時間を要し、また溶液塗布法においては、特に溶剤を系外に完全に除去する必要から、生産性、安全性、経済性等に欠点があった。また近年、これまで以上にさらに低屈折率である材料が求められるようになった。クラッド材として、硬化物にある程度可とう性を付与させるために、樹脂組成物にフッ素原子を

(3)

特開2002-275220

3

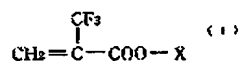
有するウレタン（メタ）アクリレートを配合することがある（例えば、特開平4-321660、特開平5-32749）。フッ素原子を含有するウレタン（メタ）アクリレートを合成する場合、構造中に水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物とジイソシアネート化合物を反応させるか、あるいはジオール化合物にジイソシアネート化合物がモル比で大きくなるように仕込んで反応させて両末端にイソシアネート基が残っている化合物を合成し、この化合物に構造中に水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物を反応させる等の方法で得ることができる。このようにして合成して得たフッ素原子を含有するウレタン（メタ）アクリレートは、通常、反応性希釈剤として（メタ）アクリレートモノマーを配合して希釈し、コーティング剤として適当な粘度に調整して使用される。なお、屈折率の低い樹脂組成物を得るためには、反応性希釈剤としてフッ素原子を含有する（メタ）アクリレートモノマーを使用する。しかしながら、反応性希釈剤として使用するフッ素原子を含有する（メタ）アクリレートモノマーの屈折率を下げるには、（メタ）アクリレートと反応させるアルコール類のフッ素含有量を上げる方法があるが、（メタ）アクリレートの替わりに2-トリフルオロメチルアクリレート原料として用いることによって、反応性希釈剤の屈折率をさらに低くすることが可能である。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究の結果、2-トリフルオロメチルアクリレート化合物を合成し、得られた2-トリフルオロメチルアクリレート化合物をフッ素含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物に配合することによって、硬化前と硬化物の屈折率が低く、硬化速度が速く、コア材との密着性に優れ、機械的強度に優れた光ファイバーのクラッド材に適した樹脂組成物を開発することに成功した。すなわち本発明は、【1】式（1）

【0005】

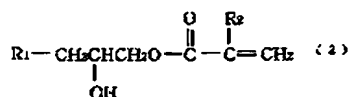
【化4】



【0006】（ただし、Xは $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、または $\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ （ここで、nは1～12の整数、nは0～10の整数、aは1～6の整数である。）である。）で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物（A）と、式（2）

【0007】

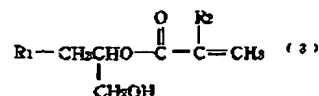
【化5】



【0008】および/または式（3）

【0009】

【化6】



【0010】（ただし、 R_1 は $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)-(\text{CF}_2)_n-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-$ 、 $\text{H}-(\text{CF}_2)_n-$ 、または $\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-$ （ここで、kは1～12の整数、lは0～10の整数、hは0～2の整数、iは1～4の整数である。）であり、 R_2 はHまたは CH_3 である。）で表されるフッ素含有（メタ）アクリレート化合物（B）にジイソシアネート化合物（C）を反応させることによって得られるフッ素含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物（D）を含有することを特徴とする樹脂組成物、【2】ジオール化合物（E）とジイソシアネート化合物（C）と【1】に記載の式（2）および/または式（3）で表されるフッ素含有（メタ）アクリレート化合物（B）を反応させることによって得られるフッ素含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物（F）を含有することを特徴とする【1】に記載の樹脂組成物、【3】光重合開始剤（G）を含有することを特徴とする【1】または【2】に記載の樹脂組成物、【4】活性エネルギー線を照射して硬化することを特徴とする【1】ないし【3】のいずれか一項に記載の樹脂組成物、【5】用途が光ファイバー用コーティング剤である【1】ないし【4】のいずれか一項に記載の樹脂組成物、【6】【1】ないし【5】のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物、に関するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる前記式（1）で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物（A）は、2-トリフルオロメチルアクリレートにアルコール化合物を反応させることによって得ることができる。ここで用いられるアルコール化合物の具体例としては、例えば、3,3,3-トリフルオロプロパノール、2-(パーフルオロエチル)エタノール、2-(パーフルオロ-n-プロピル)エタノール、2-(パーフルオロ-n-ブチル)エタノール、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エタノール、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エタノール、2-(パーフルオロ-n-デシル)エタノール、2-(パーフルオロ-n-ドデシル)エタノール、2-(パーフルオロ-1-メチルエチル)エタノール、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エタノール、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エタノール、2-(パーフルオロ-7-メチルオク

チル)エタノール、2-(パーフルオロ-9-メチルデ
 シル)エタノール、2-(パーフルオロ-11-メチル
 ドデシル)エタノール、3、3、4、4-テトラフルオ
 ロブタノール、3、3、4、4、5、5、6、6-オク
 タフルオロヘキサノール、3、3、4、4、5、5、
 6、6、7、7、8、8-ドデカフルオロオクタノー
 ル、3、3、4、4、5、5、6、6、7、7、8、
 8、9、9、10、10-ヘキサデカフルオロデカノー
 ル、3、3、4、4、5、5、6、6、7、7、8、
 8、9、9、10、10、11、11、12、12-イ
 コサフルオロドデカノール、3、3、4、4、5、5、
 6、6、7、7、8、8、9、9、10、10、11、
 11、12、12、13、13、14、14-テトラコ
 サフルオロテトラデカノール等を挙げることができる。

〔0012〕前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)の具体例としては、例えば、2-トリフルオロメチルアクリル酸3, 3, 3-トリフルオロプロピル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロエチル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロ-n-プロピル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロ-n-ブチル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロ-n-デシル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロ-n-ドデシル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロ-1-メチルエチル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロ-9-メチルデシル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸2-(パーフルオロ-11-メチルドデシル)エチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸3, 3, 4, 4-テトラフルオロプロピル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロヘキシル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ドデカフルオロオクチル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサドデカフルオロデシル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12-イコサフルオロドデシル, 2-トリフルオロメチルアクリル酸3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10,

10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14
4-テトラコサフルオロテトラデシル等を挙げる事ができる。

【0013】前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)は、2-トリフルオロメチルアクリル酸にアルコール化合物を反応させることによって得ることができる。前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)を合成する場合、2-トリフルオロメチルアクリル酸の仕込量はアルコール化合物の仕込量に対して化学量論比以上とするが、通常、用いられるアルコール化合物の仕込量に対する2-トリフルオロメチルアクリル酸の仕込量はモル比で1.0~2.0とするのが好ましく、より好ましくは1.2~1.5である。また前記式(1)で表されるトリフルオロメチルアクリレート化合物(A)を合成するエステル化反応は酸触媒を使用し、反応により生成した水を除去することにより促進することができる。ここでエステル化反応に使用される酸触媒の具体例としては、例えば、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等を挙げることができる。またエステル化反応に使用する酸触媒の使用量は、2-トリフルオロメチルアクリル酸の仕込量1.0重量部に対して0.1~1.0重量部とするのが好ましく、より好ましくは1~5重量部である。さらにエステル化反応により生成した水は、あらかじめ反応に関与しない水との共沸溶剤を仕込み、共沸させることにより除去する。ここで用いることのできる共沸溶剤の具体例としては、例えば、n-ヘキサン、イソヘキサン、n-ヘプタン、イソヘプタン、n-オクタン、イソオクタン等のような脂肪族炭化水素、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン等のような芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等のような脂環式炭化水素が挙げられる。また共沸溶剤の仕込量は、通常、反応混合物の5~70重量%とするのが好ましい。反応温度は60~130℃の範囲内でのよいが、一般に、反応時間の短縮と反応中の重合防止の点からみて、80~120℃であるのが好ましい。

【0014】前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)を合成する際に、反応中の重合を防止する目的で、空気を吹き込みながら反応を行うとよい。また、同様の目的で、原料の仕込みと同時に重合禁止剤を添加してもよい。このときに用いられる重合禁止剤の具体例としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、p-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、 α -ニトロソ- β -ナフトール、p-ベンゾキノン、フェノチアジン等を挙げることができる。これら重合禁止剤の使用量は、通常、反応混合物全体に対して0.01~1重量%であることが好ましい。

【0015】本発明の前記式（1）で表される2-トリ

(5)

特開2002-275220

7

フルオロメチルアクリレート化合物(A)は、必要に応じて過剰の2-トリフルオロメチルアクリル酸および触媒等を除くために、一旦トルエン等の非水系溶剤に溶解され、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ水溶液でよく洗浄される。その後水あるいは食塩水等で洗浄して残存するアルカリを除き、溶剤を充分に留去すると、より純度の高い前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)が得られる。また場合によっては、減圧蒸留により精製あるいは分留されて用いられることもある。

【0016】本発明の樹脂組成物または光ファイバー用コーティング剤は、前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)と前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)にジイソシアネート化合物(C)を反応させることによって得られるフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)を配合して得ることができる。

【0017】前記式(2)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)の具体例としては、例えば、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-トリフルオロメチル-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロエチル-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロ-n-プロピル-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロ-n-ブチル-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロ-n-ヘキシル-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロ-n-オクチル-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロ-n-デシル-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロ-n-ドデシル-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-トリフルオロメチル-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-パーフルオロエチル-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-パーフルオロ-n-プロピル-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-パーフルオロ-n-ブチル-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-パーフルオロ-n-ヘキシル-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-パーフルオロ-n-オクチル-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-パーフルオロ-n-デシル-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-パーフルオロ-n-ドデシル-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-トリフルオロメチル-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-パーフルオロエチル-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-パー

8

フルオロ-n-プロピル-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-パーフルオロ-n-ブチル-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-パーフルオロ-n-ヘキシル-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-パーフルオロ-n-オクチル-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-パーフルオロ-n-デシル-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-パーフルオロ-n-ドデシル-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-トリフルオロメチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロエチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロ-n-ブチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロ-n-ヘキシルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロ-n-オクチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロ-n-デシルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-パーフルオロ-n-ドデシルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロエチル)メチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-n-ブチル)メチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-n-ヘキシル)メチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-n-オクチル)メチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-n-デシル)メチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-n-ドデシル)メチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(3, 3, 3-トリフルオロプロピルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2-パーフルオロエチル)エチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2-パーフルオロ-n-ブチル)エチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2-パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2-パーフルオロ-n-オクチル)エチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2-パーフルオロ-n-デシル)エチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2-パーフルオロ-n-ドデシル)エチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-1-メチルエチル)-2-プロ

(5)

特開2002-275220

9

パノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-プロパノール、
 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-9-メチルデシル)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-11-メチルドデシル)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(パーフルオロ-1-メチルエチル)-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(パーフルオロ-9-メチルデシル)-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-1-メチルエチルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-3-メチルブチルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-7-メチルオクチルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-9-メチルデシルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-11-メチルドデシルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)メチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)メチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)メチルオキシ-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エチルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-2

10

-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチル)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル)-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル)-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチル)-2-ブタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル)-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル)-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチル)-2-ペンタノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプチルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロノニルオキシ)-2-プロパノール、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(3, 3, 4, 4-テトラフルオロブチルオ

(7)

特開2002-275220

11

キシ) - 2 - プロパノール、1 - (メタ) アクリロイル
オキシ - 3 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - オク
タフルオロヘキシロキシ) - 2 - プロパノール、1 -
(メタ) アクリロイルオキシ - 3 - (3, 3, 4, 4,
5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8 - ドデカフルオロオク
チロキシ) - 2 - プロパノール、1 - (メタ) アクリ
ロイルオキシ - 3 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6,
6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10 - ヘキサデカ
フルオロデシロキシ) - 2 - プロパノール等を挙げる
ことができる。

【0118】また、前記式(3)で表されるフッ素含有
(メタ) アクリレート化合物(B)の具体例としては、
例えば、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 - トリフ
ルオロメチル - 1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリ
ロイルオキシ - 3 - パーフルオロエチル - 1 - プロパノ
ール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 - パーフル
オロ - n - プロピル - 1 - プロパノール、2 - (メタ)
アクリロイルオキシ - 3 - パーフルオロ - n - ブチル -
1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ -
3 - パーフルオロ - n - ヘキシル - 1 - プロパノール、
2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 - パーフルオロ -
n - オクチル - 1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリ
ロイルオキシ - 3 - パーフルオロ - n - デシル - 1 - プ
ロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 - パ
ーフルオロ - n - ドデシル - 1 - プロパノール、2 -
(メタ) アクリロイルオキシ - 4 - トリフルオロメチル
- 1 - ブタノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ -
4 - パーフルオロエチル - 1 - ブタノール、2 - (メ
タ) アクリロイルオキシ - 4 - パーフルオロ - n - プロ
ピル - 1 - ブタノール、2 - (メタ) アクリロイルオキ
シ - 4 - パーフルオロ - n - ブチル - 1 - ブタノール、
2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 4 - パーフルオロ -
n - ヘキシル - 1 - ブタノール、2 - (メタ) アクリロ
イルオキシ - 4 - パーフルオロ - n - オクチル - 1 - ブ
タノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 4 - パー
フルオロ - n - デシル - 1 - ブタノール、2 - (メタ)
アクリロイルオキシ - 4 - パーフルオロ - n - ドデシル
- 1 - ブタノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ -
5 - トリフルオロメチル - 1 - ペンタノール、2 - (メ
タ) アクリロイルオキシ - 5 - パーフルオロエチル - 1
- ペンタノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 5
- パーフルオロ - n - プロピル - 1 - ペンタノール、2
- (メタ) アクリロイルオキシ - 5 - パーフルオロ - n
- ブチル - 1 - ペンタノール、2 - (メタ) アクリロイ
ルオキシ - 5 - パーフルオロ - n - ヘキシル - 1 - ペン
タノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 5 - パー
フルオロ - n - オクチル - 1 - ペンタノール、2 - (メ
タ) アクリロイルオキシ - 5 - パーフルオロ - n - デシ
ル - 1 - ペンタノール、2 - (メタ) アクリロイルオキ
シ - 5 - パーフルオロ - n - ドデシル - 1 - ペンタノ

12

ル、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 - トリフルオ
ロメチルオキシ - 1 - プロパノール、2 - (メタ) アク
リロイルオキシ - 3 - パーフルオロエチルオキシ - 1 -
プロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 -
パーフルオロ - n - ブチルオキシ - 1 - プロパノール、
2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 - パーフルオロ -
n - ヘキシルオキシ - 1 - プロパノール、2 - (メタ)
アクリロイルオキシ - 3 - パーフルオロ - n - オクチル
オキシ - 1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリロイル
オキシ - 3 - パーフルオロ - n - デシロキシ - 1 - プ
ロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 - パ
ーフルオロ - n - ドデシロキシ - 1 - プロパノール、
2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 - (2, 2, 2 -
トリフルオロエチルオキシ) - 1 - プロパノール、2 -
(メタ) アクリロイルオキシ - 3 - (パーフルオロエチ
ル) メチルオキシ - 1 - プロパノール、2 - (メタ) ア
クリロイルオキシ - 3 - (パーフルオロ - n - ブチル)
メチルオキシ - 1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリ
ロイルオキシ - 3 - (パーフルオロ - n - ヘキシル) メ
チルオキシ - 1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリロ
イルオキシ - 3 - (パーフルオロ - n - オクチル) メチ
ルオキシ - 1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリロイ
ルオキシ - 3 - (パーフルオロ - n - デシル) メチルオ
キシ - 1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオ
キシ - 3 - (パーフルオロ - n - ドデシル) メチルオキ
シ - 1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオキ
シ - 3 - (3, 3, 3 - トリフルオロプロピルオキシ)
- 1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ
- 3 - (2 - パーフルオロエチル) エチルオキシ - 1 -
プロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 -
(2 - パーフルオロ - n - ブチル) エチルオキシ - 1 -
プロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 -
(2 - パーフルオロ - n - ヘキシル) エチルオキシ - 1
- プロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3
- (2 - パーフルオロ - n - オクチル) エチルオキシ -
1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ -
3 - (2 - パーフルオロ - n - デシル) エチルオキシ -
1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ -
3 - (2 - パーフルオロ - n - ドデシル) エチルオキシ
- 1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ
- 3 - (パーフルオロ - 1 - メチルエチル) - 1 - プロ
パノール、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 - (パ
ーフルオロ - 3 - メチルブチル) - 1 - プロパノール、
2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 - (パーフルオロ
- 5 - メチルヘキシル) - 1 - プロパノール、2 - (メ
タ) アクリロイルオキシ - 3 - (パーフルオロ - 7 - メ
チルオクチル) - 1 - プロパノール、2 - (メタ) アク
リロイルオキシ - 3 - (パーフルオロ - 9 - メチルデシ
ル) - 1 - プロパノール、2 - (メタ) アクリロイルオ
キシ - 3 - (パーフルオロ - 11 - メチルドデシル) -

(8)

特開2002-275220

13

1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(パーフルオロ-1-メチルエチル)-1-ブタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-1-ブタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-1-ブタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-1-ブタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(パーフルオロ-9-メチルデシル)-1-ブタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-1-ペンタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-1-ペンタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-1-ペンタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-1-メチルエチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-3-メチルブチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-7-メチルオクチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-9-メチルデシルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-11-メチルドデシルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)メチルオキシ-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)メチルオキシ-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)メチルオキシ-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-40
-3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチル)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-

14

(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-1-ブタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル)-1-ブタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル)-1-ブタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチル)-1-ブタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-1-ペンタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル)-1-ペンタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル)-1-ペンタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-5-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチル)-1-ペンタノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘプチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロノニルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(3, 3, 4, 4-テトラフルオロブチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロヘキシルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ドデカフルオロオクチルオキシ)-1-プロパノール、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサデカフルオロデシルオキシ)-1-プロパノール等を挙げる

50

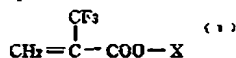
15

ことができる。

【0019】式(2)および/または式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)は、式(4)で表されるフッ素含有モノエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させることにより得ることができる。

【0020】

【化7】



【0021】(ただし、R1前記と同じ物を表す。)

【0022】式(4)で表されるフッ素含有モノエポキシ化合物としては、例えば、3-トリフルオロメチル-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロエチル-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロ-n-プロピル-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロ-n-ブチル-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロ-n-ヘキシル-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロ-n-オクチル-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロ-n-デシル-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロ-n-ドデシル-1,2-エポキシプロパン、4-トリフルオロメチル-1,2-エポキシブタン、4-パーフルオロエチル-1,2-エポキシブタン、4-パーフルオロ-n-プロピル-1,2-エポキシブタン、4-パーフルオロ-n-ブチル-1,2-エポキシブタン、4-パーフルオロ-n-ヘキシル-1,2-エポキシブタン、4-パーフルオロ-n-オクチル-1,2-エポキシブタン、4-パーフルオロ-n-デシル-1,2-エポキシブタン、4-パーフルオロ-n-ドデシル-1,2-エポキシブタン、5-トリフルオロメチル-1,2-エポキシペンタン、5-パーフルオロエチル-1,2-エポキシペンタン、5-パーフルオロ-n-プロピル-1,2-エポキシペンタン、5-パーフルオロ-n-ブチル-1,2-エポキシペンタン、5-パーフルオロ-n-ヘキシル-1,2-エポキシペンタン、5-パーフルオロ-n-オクチル-1,2-エポキシペンタン、5-パーフルオロ-n-デシル-1,2-エポキシペンタン、5-パーフルオロ-n-ドデシル-1,2-エポキシペンタン、3-トリフルオロメチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロエチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロ-n-ブチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロ-n-ヘキシルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロ-n-オクチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロ-n-デシルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロ-n-ドデシルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(2,2,2-トリフルオ

(9)

特開2002-275220

16

ロエチルオキシ)-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロエチル)メチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-n-ブチル)メチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-n-ヘキシル)メチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-n-オクチル)メチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-n-デシル)メチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-n-ドデシル)メチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(3,3,3-トリフルオロプロピルオキシ)-1,2-エポキシプロパン、3-(2-パーフルオロエチル)エチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(2-パーフルオロ-n-ブチル)エチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(2-パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(2-パーフルオロ-n-オクチル)エチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(2-パーフルオロ-n-デシル)エチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(2-パーフルオロ-n-ドデシル)エチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-1-メチルエチル)-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-9-メチルデシル)-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-11-メチルドデシル)-1,2-エポキシプロパン、4-(パーフルオロ-1-メチルエチル)-1,2-エポキシブタン、4-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-1,2-エポキシブタン、4-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-1,2-エポキシブタン、4-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-1,2-エポキシブタン、4-(パーフルオロ-9-メチルデシル)-1,2-エポキシブタン、5-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-1,2-エポキシペンタン、5-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-1,2-エポキシペンタン、5-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-1,2-エポキシペンタン、3-(パーフルオロ-1-メチルエチルオキシ)-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-3-メチルブチルオキシ)-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシルオキシ)-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-7-メチルオクチルオキシ)-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-9-メチルデシルオキシ)-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-11-メチルドデシルオキシ)-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)メチルオキシ-1,2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-5-

(10)

特開2002-275220

17

メチルヘキシル)メチルオキシ-1, 2-エポキシプロパン, 3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)メチルオキシ-1, 2-エポキシプロパン, 3-(2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチル)-1, 2-エポキシプロパン, 4-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-1, 2-エポキシブタン, 4-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル)-1, 2-エポキシブタン, 4-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル)-1, 2-エポキシブタン, 4-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチル)-1, 2-エポキシブタン, 5-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-1, 2-エポキシペンタン, 5-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル)-1, 2-エポキシペンタン, 5-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル)-1, 2-エポキシペンタン, 5-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチル)-1, 2-エポキシペンタン, 3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9-ヘキサデカフルオロノニルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(3, 3, 4, 4-テトラフルオロブチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロヘキシルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9-ヘキサデカフルオロノニルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン等

18

3-(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロヘキシルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ドデカフルオロオクチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン, 3-(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサデカフルオロデシルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン等を挙げることができる。

【0023】式(2)および/または式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)を製造するために、式(4)で表されるフッ素含有モノエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応において、フッ素含有モノエポキシ化合物1, 00モルに対する(メタ)アクリル酸の仕込量の割合は0.90~3.00モルが好ましく、より好ましくは1.00~1.50モルである。式(4)で表されるフッ素含有モノエポキシ化合物に(メタ)アクリル酸を付加させる反応温度は50~150℃が好ましく、より好ましくは70~100℃である。

【0024】反応を促進するために、触媒を用いることもできる。このとき用いることができる触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等のアミン類、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムヨウダイド、テトラエチルアンモニウムヨウダイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヨウダイド等の第4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリ-n-トリエチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルホスフィナスクロライド、1, 1-ビス(ジフェニルホスフィン)メタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン、1, 5-ビス(ジフェニルホスフィン)ペンタン等の有機ホスフィン化合物を挙げることができる。上記触媒の添加量は、反応混合物全体に対して0.001~5.00%が好ましく、より好ましくは0.01~3.00%である。反応時間は3~60時間が好ましく、より好ましくは8~25時間である。

【0025】この反応により得られる生成物は、通常、前記式(2)および前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物の混合物となる。こうして得られたフッ素含有(メタ)アクリレート化合物は、必要に応じて過剰の(メタ)アクリル酸あるいは触媒等を

(11)

特開2002-275220

19

除くために、一旦トルエン等の非水系溶剤に溶解され、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ水溶液でよく洗浄される。その後水あるいは食塩水等で洗浄して残存するアルカリを除き、溶剤を十分に留去すると、より純度の高い前記式(2)および前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)が得られる。また場合によっては、減圧蒸留により精製あるいは分留されて用いられることもある。

【0026】本発明で用いるフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)は、上記のようにして製造されたかあるいは市販されている前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)とジイソシアネート化合物(C)を反応させることによって得ることができる。フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)を製造するとき用いられるジイソシアネート化合物(C)の具体例としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0027】フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)を合成する方法において、ジイソシアネート化合物(C)の仕込量は、前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)2.00モルに対して0.90~1.05モルになるように仕込むのが好ましく、より好ましくは0.98~1.00モルになるように仕込むのがよい。なおこの反応は、前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)の末端水酸基とジイソシアネート化合物

(C)の末端イソシアネート基の反応を促進させるために、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン類、ジブチルスズジラウリレート、ジオクチルスズジラウリレート等のジラウリレート化合物を触媒として用いることができる。触媒の添加量は、反応混合物全体に対して0.001~5.00%であることが好ましく、より好ましくは0.01~1.00%である。触媒はあらかじめ前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)に混合して用いてもよく、また前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)とジイソシアネート化合物(C)の混合物へ発熱に注意しながら添加して用いてもよい。反応時間は1~10時間が好ましい。また反応温度は30~100℃が好ましく、より好ましくは40~80℃である。

【0028】上記フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレ

20

ート化合物(D)の製造方法において、通常、前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)が液体の場合は、反応は溶剤を使用しないで行うことができる。ただし、前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)がワックス状あるいは固体の場合は、イソシアネート基に不活性な溶剤を反応溶剤に使用して反応を行うことができる。このとき用いられるイソシアネート基に不活性な溶剤の具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のようなケトン類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等のような芳香族炭化水素化合物を挙げることができる。また、本発明の樹脂組成物または光ファイバー用コーティング剤に混合して使用する前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)を反応溶剤として用いることもできる。

【0029】本発明の樹脂組成物または光ファイバー用コーティング剤は、前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)と前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)にジイソシアネート化合物(C)を反応させることによって得られるフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)を配合して得ることができるが、前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)およびフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)はおのこの単一化合物である必要は必ずしもなく、おのこの2種類以上の化合物を用いて混合して使用してもよい。また、前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)およびフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)は、所望の屈折率および粘度等を得るために如何なる配合比率で混合しても構わないが、好ましくは重量比で前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)：フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D) = 80：20~20：80の範囲内であるのがよい。

【0030】本発明の樹脂組成物または光ファイバー用コーティング剤には、上記のフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)以外に、さらにフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(F)を含有することができる。フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(F)は、ジオール化合物(E)とジイソシアネート化合物(C)を十分に反応させ、次いで前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)を反応させることによって得ることができる。

【0031】フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(F)を合成するとき用いられるジオール化合物(E)の具体例としては、例えば、エチレングリコー

(12)

特開2002-275220

21

ル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール等の低分子量のジオール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール類、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸等の二塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール等のジオール類との反応によって得られるポリエステルポリオール類、ポリε-カプロラクトン変性ポリオール、ポリメチルバレロラクトン変性ポリオール類、ポリカーボネートポリオール類等が挙げられる。

【0032】またジオール化合物(E)として、フッ素含有のジオール化合物を用いることもできる。フッ素含有のジオール化合物としては、例えば、3-パーフルオロ-n-ブチル-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-パーフルオロ-n-ヘキシル-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-パーフルオロ-n-オクチル-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-パーフルオロ-n-デシル-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-(2-パーフルオロ-n-ブチル)エトキシ-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-(2-パーフルオロ-n-ヘキシル)エトキシ-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-(2-パーフルオロ-n-オクチル)エトキシ-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-(2-パーフルオロ-n-デシル)エトキシ-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-(パーフルオロ-9-メチルデシル)-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ)-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-(1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチルオキシ)-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-(1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチルオキシ)-1, 2-ジヒドロキシプロパン、3-(1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニルオキシ)-1, 2-ジヒドロキシプロパン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-

22

1, 4-ブタンジオール、3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-1, 6-ヘキサジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1, 6-ヘキサジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1, 8-オクタジオール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロ-1, 8-オクタジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロ-1, 8-オクタジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-テトラデカフルオロ-1, 9-ノナンジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロ-1, 10-デカンジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-イコサフルオロ-1, 12-ドデカンジオール等が挙げられる。

【0033】ジオール化合物(E)とジイソシアネート化合物(C)を充分に反応させ、次いで前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)を反応させることによってフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(F)を得る方法において、ジオール化合物(E)の水酸基1化学当量当たりのジイソシアネート化合物(C)の仕込量は、イソシアネート基1. 10~2. 00化学当量であることが好ましく、特に1. 60~2. 00化学当量であることがより好ましい。反応温度は20~120℃が好ましく、より好ましくは40~80℃である。次に、このようにして得られた末端にイソシアネート基を有する化合物に、前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)を反応させる。前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)は、ジオール化合物(E)にジイソシアネート化合物(C)を反応させることによって得た末端にイソシアネート基を有する化合物のイソシアネート基1化学当量に対して好ましくは0. 90~1. 10化学当量、より好ましくは1. 00~1. 02化学当量を仕込んで反応させるのがよい。この反応では、イソシアネート基と水酸基の反応を促進させるために、公知の触媒を添加して行うこともできる。このとき用いられる触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン類、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート等のジラウレート化合物が挙げられる。その添加量は、反応混合物全体に対して0. 001~5. 0w%であることが好ましく、より好ましくは0. 01~1. 1w%である。反応時間は0. 5~20時間であることが好ましく、より好ましくは1~8時間である。反応温度は20~100℃が好ましく、より好ましくは40~80℃である。

【0034】上記の製造方法において、通常、反応は無

(13)

特開2002-275220

23

溶剤で行うことができるが、ジオール化合物(E)とイソシアネート化合物(C)の反応物がワックス状である場合等、場合によっては、イソシアネート基に不活性な溶剤を使用して反応を行うことができる。このとき用いられるイソシアネート基に不活性な溶剤の具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のようなケトン類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等のような芳香族炭化水素化合物を挙げることができる。また、本発明の樹脂組成物または光ファイバー用コーティング剤に混合して使用する前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)を反応溶剤として用いることもできる。

【0035】本発明の樹脂組成物または光ファイバー用コーティング剤において、フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)およびフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(F)はおおのの単一化合物である必要は必ずしもなく、おおの2種類以上の化合物を用いて混合して使用してもよい。フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)とフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(F)を混合する場合、それらの配合比率は重量比でフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)：フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(F)＝30：70～99：1であることが好ましく、より好ましくは50：50～95：5である。また、本発明の樹脂組成物または光ファイバー用コーティング剤において、前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)とフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)およびフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(F)の混合物は所望の屈折率および粘度等を得るために如何なる配合比率で混合しても構わないが、好ましくは重量比で前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)：フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)およびフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(F)の混合物＝90：10～20：80の範囲内であるのがよい。

【0036】本発明の樹脂組成物または光ファイバー用コーティング剤に紫外線等の活性エネルギー線を照射して硬化する場合は光重合開始剤(G)を用いる。本発明で用いる光重合開始剤(G)としては公知のどのような光重合開始剤を用いても構わないが、配合した後の貯蔵安定性のよいことが要求される。このような光重合開始剤(G)の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン等を挙げる

24

ことができる。これら光重合開始剤(G)は1種類だけ使用してもよいが、2種類以上任意の割合で混合して使用しても構わない。また光重合開始剤(G)の添加量は、本発明の樹脂組成物または光ファイバー用コーティング剤全体に対して通常、0.1～10.0wt%配合するのが好ましく、より好ましくは0.5～5.0wt%である。

【0037】また本発明の樹脂組成物または光ファイバー用コーティング剤は、必要に応じてシランカップリング剤、酸化防止剤、重合禁止剤、光安定剤等の添加剤を添加することもできる。本発明の樹脂組成物または光ファイバー用コーティング剤は、前記各成分を均一に混合することにより得ることができる。

【0038】本発明に係る樹脂組成物は、一般に基材に塗布して使用する。その場合、用いられる基材の具体例としては、例えば、石英ガラス等のガラス類、銅、アルミ等の金属類、ポリメチルメタクリレート、重水素化ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ABS樹脂等のプラスチック類を挙げることができる。また本発明に係る樹脂組成物を基材に塗布する方法としては、例えば、刷毛塗り、バーコーター、アプリケーター、ロールコーターあるいはローラーブラシ等により直接塗布する方法、エアースプレーまたはエアレススプレー塗装機等によるスプレー塗布法、シャワーコーターまたはカーテンフローコーター等による流し塗り法(フローコート)、浸漬法、キャスト法、スピナーコーティング法等を用いることができる。なお前記塗布法は、基材の材質、形状あるいは用途等に応じて適宜使い分けることが望ましい。

【0039】本発明の樹脂組成物を、光ファイバーのクラッド材として基材(例えば光ファイバー用芯線)にコーティングする方法としては、当業界公知の種々の方法、例えば、本発明の樹脂組成物を入れた貯槽に光ファイバー芯線を連続的に浸漬して引き上げ、紫外線等の活性エネルギー線を照射してクラッド部分を硬化形成する方法、または本発明の樹脂組成物を連続的に供給できる口金に光ファイバー芯線を通して連続塗布し、紫外線等の活性エネルギー線を照射してクラッド部分を硬化形成する方法が挙げられる。光ファイバーのクラッド部分を硬化形成する場合、本発明の樹脂組成物による皮膜の厚さは特に限定されないが、通常、5～300ミクロン程度が好ましい。

【0040】また、本発明でいう光ファイバーの芯線としては、例えば、石英系、ならびにポリメチルメタクリレート、重水素化ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート等のプラスチック系が挙げられる。

【0041】紫外線等の活性エネルギー線を照射して本発明の樹脂組成物または光ファイバー用コーティング剤

(14)

特開2002-275220

25

を硬化する場合に用いられる光源としては、例えば、キセノンランプ、カーボンアーク、殺菌灯、紫外線用蛍光灯、複写用高圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、無電極ランプ、メタルハライドランプ、あるいは走査型、カーテン型電子線加速路による電子線等を使用することができる。また硬化を十分に行うために、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で紫外線等の活性エネルギー線を照射することが望ましい。

【0042】本発明の樹脂組成物は、光ファイバーのクラッド材だけでなく、その低屈折率を利用したガラスまたはプラスチック類のコーティング剤、LED用封止剤、レンズ等の注型物、表面防汚性塗料、光学用品のUV接着剤等にも使用することができる。

【0043】

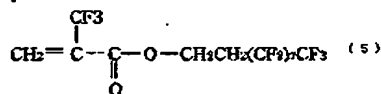
【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【0044】前記式(1)で表される2-トリフルオロメチルアクリレート化合物(A)の製造例

実施例1：2-（パーフルオロ-n-オクチル）エタノール25.5、1g、2-トリフルオロメチルアクリル酸9.2、4g、ヒドロキノン1.8g、トルエン300mL、p-トルエンスルホン酸1.2、3gを攪拌機、温度計、コンデンサー付水分離器および空気吹き込み管を備えた1L4つ口フラスコに仕込み、空気を吹き込みながら102～110℃で7時間攪拌し、脱水縮合反応を行った。反応後、得られた反応液にトルエン600mLを追加し、25w%水酸化ナトリウム水溶液で1回、15w%塩化ナトリウム水溶液で3回洗浄した後、トルエンを減圧蒸留して除去して過することにより、微黄色の透明な液体26.8、7g（収率83.4%）を得た。なお得られた反応物は下記式(5)で表される化合物であり、25℃における屈折率は1.3320であり、25℃における粘度は21mPa・sであり、25℃における比重は1.696であった。

【0045】

【化8】



【0046】前記式(2)および/または前記式(3)で表されるフッ素含有(メタ)アクリレート化合物(B)の製造例

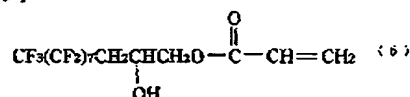
実施例2：3-パーフルオロ-n-オクチル-1,2-エポキシプロパン100.7、2g、アクリル酸19.1、8g、テトラメチルアンモニウムクロライド5.1g、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.5gを仕込み、90～95℃で20時間攪拌し、反応させた。得られた反応液をトルエン2000mLに溶解し、10重量%炭

26

酸ナトリウム水溶液で2回、15重量%塩化ナトリウム水溶液で3回洗浄した後、トルエンを減圧留去して過することにより、無色透明な液体115.6、2gを得た（収率99.7%）。なお得られた反応物は、25℃まで冷却するとワックス状の白色固体になった。得られた反応物は、下記構造式(6)および(7)の混合物である。

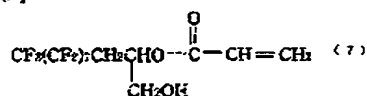
【0047】

【化9】



【0048】

【化10】



【0049】フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(D)の製造例

実施例3：1Lのセパラブルフラスコに、あらかじめ40～45℃の温度で加温して溶解した実施例2で得た式(6)および(7)で表されるフッ素含有アクリレート化合物を550、0g入れ、ジブチルスズジラウリレート0.3gを添加して40～45℃で攪拌した。この溶液に、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの重量比で1:1の混合物105.4gを発熱に注意しながら40～50℃で1時間かけて滴下した。滴下後、そのまま40～50℃で3時間攪拌し、さらに70～80℃で1時間攪拌して無色透明な高粘性液状の反応物を得た。この得られた反応物のNCO価は0.1w%以下であり、25℃における屈折率は1.3903であった。

【0050】フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物(F)の製造例

実施例4

500mLのセパラブルフラスコに、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの重量比で1:1の混合物を210.4g入れ、攪拌しながら80℃まで加温した。次いで1,4-ブタンジオール45.1gを80～90℃で発熱に注意しながら滴下し、滴下後、そのまま3時間反応させた。ここで得られた生成物のNCO価を測定したところ、16.3w%であった。次に、1Lのセパラブルフラスコに、実施例2で得た式(8)および(9)で表されるフッ素含有アクリレート化合物を429.6g入れ、ジブチルスズジラウリレート0.3gを添加して45℃で攪拌した。この溶液に、

(15)

特開2002-275220

27

先ほど反応して得た2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの重量部で1:1の混合物と1, 4-ブタンジオールの反応物200.0gを発熱に注意しながらゆっくりと1時間かけて滴下し、滴下後に80~90℃で3時間攪拌して無色透明な高粘性の液状の生成物を得た。このもののNCO価は0.1wt%以下であり、25℃における屈折率は1.4177であった。

【0051】樹脂組成物の実施例

実施例5

実施例1で得た2-トリフルオロメチルアクリレート化合物40.0g、実施例3で得たフッ素含有ウレタンアクリレート化合物60.0gおよび1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン1.0gを配合し、60℃で攪拌して透明で均一な樹脂組成物を調製した。このものの25℃における屈折率は1.3707であり、25℃における粘度は1310mPa・sである。この樹脂組

表1

		実施例	
		5	6
屈折率(25℃)	*1	1.3839	1.3843
ヤング率(MPa)	*2	217	165
破断点強度(MPa)	*2	10.9	9.2
破断点伸び(%)	*2	15.3	17.6
透明性	*3	○	○
防汚性	*4	○	○

【0054】注

*1 屈折率：アッペ屈折率計1Tにより測定した。

*2 ヤング率、破断強度、破断伸び：JIS K 7113の方法に準じて行った。

*3 透明性：厚さ150~200μmの硬化物を観察し、白化した部分の有無の確認を行った。

○・・・硬化物に白化した部分がない。

*4 防汚性：硬化物表面に黒の油性マジックインキで線幅2mmの線を10本引き、メタノールを含ませたガーゼで表面をふき取り、マジックインキの残っている状態を観察した。

○・・・硬化物表面にマジックインキの線の跡が全く残らない。

【0055】

【発明の効果】実施例5、実施例6、および表1から明※

28

*成物をガラス板上に150~200μmの厚さになるようにバーコーターで塗工し、窒素雰囲気下、高圧水銀ランプで1000mJ/cm²の照射強度で紫外線を照射して硬化物を得た。得られた硬化物の物性を表1に示す。

【0052】実施例6

実施例1で得た2-トリフルオロメチルアクリレート化合物45.0g、実施例3で得たフッ素含有ウレタンアクリレート化合物40.0g、実施例4で得たフッ素含有ウレタンアクリレート化合物15.0gおよび1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン1.0gを配合し、60℃で攪拌して透明で均一な樹脂組成物を調製した。このものの25℃における屈折率は1.3720であり、25℃における粘度は2530mPa・sであった。この樹脂組成物を実施例5と同様に塗工して硬化物を得た。得られた硬化物の物性を表1に示す。

【0053】

※らかなように、本発明の樹脂組成物は(メタ)アクリル酸の替わりに2-トリフルオロメチルアクリル酸を原料として用いることによって2-トリフルオロメチルアクリレート化合物を合成し、得られた2-トリフルオロメチルアクリレート化合物をフッ素含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物に配合し、光重合開始剤を添加することによって調製することができる。さらに本発明で得られた樹脂組成物は、紫外線等の活性エネルギー線を照射して速やかに硬化することが可能であり、その硬化物は機械的強度に優れ、ウレタン(メタ)アクリレート化合物を含有しているため可とう性があり、また屈折率が低く、かつ透明性に優れるため、光伝送用光学ファイバーのクラッド材に適用することが可能である。さらに防汚性にも優れることから、様々な物品のコーティング剤としても適用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C09D 4/02

5/00

175/16

識別記号

F I

C09D 4/02

5/00

175/16

シーコード(参考)

4 J 1 0 0

Z

(16)

特開2002-275220

G 0 2 B 6/00

3 8 6

G 0 2 B 6/00

3 8 6

Fターム(参考) 2H050 AA11 AB03X AB42X AB43X
 AB45X AB48Y AB49X AC03
 4J011 Q624 SA01 SA51 SA61 UA01
 UA03 VA01 WA03 WA06
 4J027 AG12 AG23 AG24 AG27 AG34
 CC05 CC06 CD03 CD08
 4J034 CA04 CC03 CD12 DB04 DC50
 DF01 DF02 DF12 DF16 DF17
 DG03 DG04 DG05 DG06 DP03
 DP18 HA07 HC03 HC12 HC17
 HC22 HC46 HCS2 HC54 HC57
 HC71 JA02 JA21 RA07
 4J038 FA121 FA122 FA281 FA282
 GA12 KA03 NA03 NA04 NA07
 NA14 PA17 PB09 PC08
 4J100 AL08P AL66Q AL66R BA34Q
 BA34R BB07P BB12P BB18P
 BC04Q BC04R BC43Q BC43R
 CA04 CA05 CA23 CA31 HA53
 HE22 HE26 JA01 JA35